

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-097038  
Application Number:

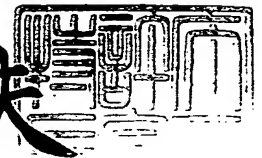
[ST. 10/C]: [JP 2003-097038]

願人 株式会社フジミインコーポレーテッド  
Applicant(s):

2004年 3月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PY20022661  
【提出日】 平成15年 3月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C23C 4/10  
C22C 29/14  
B32B 31/24

## 【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株  
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 五日市 剛

## 【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株  
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 大澤 悟

## 【特許出願人】

【識別番号】 000236702

【氏名又は名称】 株式会社 フジミインコーポレーテッド

## 【代理人】

【識別番号】 100068755

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105957

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 誠

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002956

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0110535  
【プルーフの要否】 要

【発明の名称】 溶射用粉末及びそれを用いた溶射皮膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 30～70重量%のモリブデン、5～12重量%のホウ素、10～40重量%のコバルト及び15～25重量%のクロムを含有し、溶射用粉末中のモリブデン、ホウ素、コバルト及びクロムの含有量の総計は95重量%以上であり、溶射用粉末の主結晶相は、コバルト及びクロムの少なくとも一方とモリブデンとホウ素とを含む多元系セラミックスである溶射用粉末。

【請求項2】 30～70重量%のモリブデン、5～12重量%のホウ素、15～45重量%のニッケル及び12～25重量%のクロムを含有し、溶射用粉末中のモリブデン、ホウ素、ニッケル及びクロムの含有量の総計は95重量%以上であり、溶射用粉末の主結晶相は、ニッケル及びクロムの少なくとも一方とモリブデンとホウ素とを含む多元系セラミックスである溶射用粉末。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の溶射用粉末において、溶射用粉末を構成する粒子は、50～600MPaの機械的強度を有する溶射用粉末。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の溶射用粉末を基材に溶射し、それによって基材の表面に溶射皮膜を形成する工程と、

形成された前記溶射皮膜に、セラミック化されたときにカルボシラン結合及びシロキサン結合が残存する有機ケイ素ポリマーと窒化ホウ素とを含む封孔処理剤を塗布する工程と、

塗布された封孔処理剤をセラミック化に十分な温度で熱分解する工程とを備える溶射皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶射用粉末及びそれを用いた溶射皮膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ある種の用途で使用される溶射皮膜は、耐熔融金属侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃

のダイキャスト金型に設けられる溶射皮膜や、溶融亜鉛メッキ浴及び溶融亜鉛－アルミニウムメッキ浴中で使用されるシンクロール及びサポートロールに設けられる溶射皮膜がそうした溶射皮膜に当たる。特許文献１～３に開示される溶射用粉末は、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性に優れた溶射皮膜を形成可能な溶射用粉末として提案されている。

#### 【０００３】

特許文献１は、モリブデン、ホウ素、コバルト、クロム及びタングステンのそれぞれを所定量含有する溶射用粉末を開示している。特許文献２は、ホウ化モリブデン、ニッケル、クロム及び所定の金属ホウ化物のそれぞれを所定量含有する溶射用粉末を開示している。特許文献２はまた、ホウ化モリブデン、コバルト、クロム及び所定の金属ホウ化物のそれぞれを所定量含有する溶射用粉末を開示している。特許文献３は、ニッケル及びモリブデンの複合ホウ化物とニッケルとで構成される溶射用粉末を開示している。特許文献３はまた、コバルト及びモリブデンの複合ホウ化物とコバルトとで構成される溶射用粉末を開示している。

#### 【０００４】

##### 【特許文献１】

特開平９－２６８３６１号公報（段落【０００８】）

##### 【特許文献２】

特開平９－２２７２４３号公報（段落【００１０】、段落【００４８】、段落【００４９】）

##### 【特許文献３】

特開平８－１０４９６９号公報（段落【００１１】、段落【００３０】、段落【００３３】）

#### 【０００５】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところが、特許文献１及び２に開示される溶射用粉末を用いて形成される溶射皮膜は、耐溶融金属侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性がそれほど高くない。また、特許文献３に開示される溶射用粉末を用いて形成される溶

それほど高くないものが多く含まれる。つまり、特許文献3に開示される溶射用粉末を用いても、耐熔融金属侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性に優れる溶射皮膜を確実に得ることはできない。

#### 【0006】

本発明はこのような実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、耐熔融金属侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性に優れた溶射皮膜をより確実に得ることが可能な溶射用粉末及びその溶射用粉末を用いた溶射皮膜の形成方法を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、30～70重量%のモリブデン、5～12重量%のホウ素、10～40重量%のコバルト及び15～25重量%のクロムを含有し、溶射用粉末中のモリブデン、ホウ素、コバルト及びクロムの含有量の総計は95重量%以上であり、溶射用粉末の主結晶相は、コバルト及びクロムの少なくとも一方とモリブデンとホウ素とを含む多元系セラミックスであることを要旨とする。

#### 【0008】

請求項2に記載の発明は、30～70重量%のモリブデン、5～12重量%のホウ素、15～45重量%のニッケル及び12～25重量%のクロムを含有し、溶射用粉末中のモリブデン、ホウ素、ニッケル及びクロムの含有量の総計は95重量%以上であり、溶射用粉末の主結晶相は、ニッケル及びクロムの少なくとも一方とモリブデンとホウ素とを含む多元系セラミックスであることを要旨とする。

#### 【0009】

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の溶射用粉末において、溶射用粉末を構成する粒子は、50～600MPaの機械的強度を有することを要旨とする。

#### 【0010】

基材に溶射し、それによって基材の表面に溶射皮膜を形成する工程と、形成された前記溶射皮膜に、セラミック化されたときにカルボシラン結合及びシロキサン結合が残存する有機ケイ素ポリマーと窒化ホウ素とを含む封孔処理剤を塗布する工程と、塗布された封孔処理剤をセラミック化に十分な温度で熱分解する工程とを備えることを要旨とする。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

##### （第1実施形態）

以下、本発明の第1実施形態を説明する。

#### 【0012】

第1実施形態に係る溶射用粉末は、モリブデン、ホウ素、コバルト及びクロムを含有している。

第1実施形態に係る溶射用粉末中のモリブデンの含有量は、30重量%以上、好ましくは35重量%以上、より好ましくは40重量%以上である。モリブデンの含有量はまた、70重量%以下、好ましくは60重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。モリブデンの含有量が少なすぎると、溶射皮膜の耐熔融金属侵蝕性、耐熱性、耐酸化性及び耐摩耗性が大きく低下する。モリブデンの含有量が多すぎると、溶射皮膜の靱性及び密着性が大きく低下する。溶射皮膜の靱性及び密着性が低下するにつれて、溶射皮膜の耐熱衝撃性は低下する。

#### 【0013】

第1実施形態に係る溶射用粉末中のホウ素の含有量は、5重量%以上、好ましくは6重量%以上である。ホウ素の含有量はまた、12重量%以下、好ましくは10重量%以下である。ホウ素の含有量が少なすぎると、溶射皮膜の耐熔融金属侵蝕性、耐熱性、耐酸化性及び耐摩耗性が大きく低下する。ホウ素の含有量が多すぎると、溶射皮膜の靱性及び密着性が大きく低下する。

#### 【0014】

第1実施形態に係る溶射用粉末中のコバルトの含有量は、10重量%以上、好ましくは15重量%以上、より好ましくは20重量%以上である。コバルトの含

有量が少なすぎると、溶射皮膜の靱性及び密着性が大きく低下する。コバルトの含有量が多すぎると、溶射皮膜の耐溶融金属侵蝕性、耐熱性、耐酸化性及び耐摩耗性が大きく低下する。

#### 【0015】

第1実施形態に係る溶射用粉末中のクロムの含有量は、15重量%以上、好ましくは16重量%以上、より好ましくは17重量%以上である。クロムの含有量はまた、25重量%以下、好ましくは22重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。クロムの含有量が少なすぎると、溶射皮膜の耐溶融金属侵蝕性、耐熱性、耐酸化性及び耐摩耗性が大きく低下する。クロムの含有量が多すぎると、溶射皮膜の靱性及び密着性が大きく低下する。

#### 【0016】

第1実施形態に係る溶射用粉末中のモリブデン、ホウ素、コバルト及びクロムの含有量の総計は、95重量%以上である。つまり、第1実施形態に係る溶射用粉末がモリブデン、ホウ素、コバルト及びクロム以外のその他の成分を含有する場合には、溶射用粉末中のその他の成分の含有量は5重量%未満である。第1実施形態に係る溶射用粉末がその他の成分としてタングステンを含有する場合には、溶射用粉末中のタングステンの含有量は4重量%以下が好ましい。タングステンの含有量が多すぎると、溶射皮膜の耐溶融金属侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性が大きく低下することがある。第1実施形態に係る溶射用粉末がその他の成分として炭素を含有する場合には、溶射用粉末中の炭素の含有量は1重量%以下が好ましい。炭素の含有量が多すぎると、溶射皮膜の耐熱衝撃性が大きく低下することがある。

#### 【0017】

第1実施形態に係る溶射用粉末の主結晶相は、コバルト及びクロムの少なくとも一方とモリブデンとホウ素とを含む多元系セラミックスである。これは、X線回折法に従って測定される第1実施形態に係る溶射用粉末のX線回折パターンにおける前記多元系セラミックスに由来する第一ピークが、それ以外のいずれの第一ピークに対しても2倍以上の強度を有していることを意味する。前記多元系セ



し、前記強度を有することが好ましい。第1実施形態に係る溶射用粉末の主結晶相が前記多元系セラミックスでない場合には、溶射皮膜の耐熔融金属腐蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性が大きく低下する。なお、第一ピークとは、同じ化学種に由来するピークのうちで強度が最大のものである。

#### 【0018】

第1実施形態に係る溶射用粉末を構成する粒子は、好ましくは50MPa以上、より好ましくは100MPa以上、最も好ましくは150MPa以上の機械的強度を有する。その粒子はまた、好ましくは600MPa以下、より好ましくは500MPa以下、最も好ましくは400MPa以下の機械的強度を有する。機械的強度が大きすぎると、溶射時に溶射用粉末が熔融しにくくなるため、溶射皮膜の形成が困難になる。機械的強度が小さすぎると、溶射時にスピットイングが起こりやすくなる。スピットイングとは、熔融した溶射用粉末が溶射機の射出ノズルの内壁に付着して堆積し、その堆積物が脱落して溶射皮膜に混入する現象をいう。スピットイングは、溶射皮膜の品質低下の原因となる。

#### 【0019】

溶射用粉末を構成する粒子の機械的強度は、下記の式(1)に従って算出される。時間に対し一定速度で増加する圧縮荷重を圧子でもって粒子に与えた場合、粒子に破壊が生じたときに圧子の変位量が急激に増大する。式(1)中の“破壊荷重”は、圧子の変位量に急激な増大が生じたときの圧縮荷重の値である。破壊荷重は、例えば島津製作所社製の微小圧縮試験装置「MC TE-500」を用いて測定される。

$$(\text{粒子の機械的強度}) = 2.8 \times (\text{破壊荷重}) / \pi / (\text{粒子径})^2 \quad \dots (1)$$

第1実施形態に係る溶射用粉末の粒度分布は、溶射時に使用される溶射機の種類や溶射条件に応じて適宜設定することが好ましく、例えば5~75 $\mu\text{m}$ 、10~45 $\mu\text{m}$ 、15~45 $\mu\text{m}$ 、20~63 $\mu\text{m}$ 、25~75 $\mu\text{m}$ 、45~250 $\mu\text{m}$ に設定される。なお、前記粒度分布の下限の値は、その値以下の粒度を有する粒子の割合が5%以下となる値であり、レーザー回折式粒度測定機(例えば堀場製作所社製の「LA-300」)を用いて測定される。また、前記粒度分布の

篩い分け試験方法 (JIS R6002) に従って測定される。すなわち、 $7.5 \mu\text{m}$ であれば、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒度を有する粒子の割合が5%以下であり、 $7.5 \mu\text{m}$ 以上の粒度を有する粒子の割合が5%以下であることを示す。

#### 【0020】

第1実施形態に係る溶射用粉末は、造粒焼結法に従って製造される。造粒焼結法では、まず、複数の原料粉末と適当な分散媒とが混合され、それによりスラリーが調製される。次に、調製されたスラリーが噴霧造粒法に従って造粒され、それにより球状の顆粒が調製される。続いて、調製された顆粒が焼結され、焼結体が形成される。最後に、焼結体が解砕されて分級され、目的の溶射用粉末が得られる。顆粒の焼結時の温度は $1000^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

#### 【0021】

第1実施形態に係る溶射用粉末の製造時に使用される複数の原料粉末のうちのいずれかには、モリブデン、ホウ素、コバルト及びクロムが含まれている。原料粉末の具体例としては、ホウ化一モリブデン粉末、ホウ化二モリブデン粉末、一ホウ化クロム粉末、二ホウ化クロム粉末、炭化タングステン粉末、炭化クロム粉末、炭化一モリブデン粉末、炭化二モリブデン粉末、コバルト粉末、コバルト合金粉末、クロム粉末、クロム合金粉末、モリブデン粉末、モリブデン合金粉末、タングステン粉末、タングステン合金粉末、及び炭素粉末が挙げられる。前記多元系セラミックスは前記顆粒の焼結時に生成することができるので、前記多元系セラミックスを原料粉末とする必要はない。

#### 【0022】

各原料粉末の平均粒子径は、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。各原料粉末の平均粒子径はまた、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下である。原料粉末の平均粒子径は、セラミックス及び純金属粉末の場合にはフィッシャーサブシーブサイザー (FSSS) 法に従って測定される値であり、合金粉末の場合には、レーザー回折式粒度測定機 (例えば堀場製作所社製の「LA-300」) を用いて測定される値である。各原料粉末の平均粒子径が小さすぎると、コストが増大する。各原料粉末の平均粒子径が大

前記多元系セラミックスとならないことがある。

#### 【0023】

第1実施形態に係る溶射皮膜の形成方法は、基材の表面に溶射皮膜を形成する第1工程と、形成された前記溶射皮膜に所定の封孔処理剤を塗布する第2工程と、塗布された封孔処理剤をセラミック化に十分な温度で熱分解する第3工程とを備えている。

#### 【0024】

第1工程では、第1実施形態に係る溶射用粉末が基材の表面に溶射され、それによって基材の表面に溶射皮膜が形成される。第1実施形態に係る溶射用粉末を溶射するための溶射機は、肉盛溶射装置（PTA(plasma transfer arc)装置）を含むプラズマ溶射機及び高速フレイム溶射機が好ましく、高速フレイム溶射機が特に好ましい。好適な高速フレイム溶射機としては、例えば、ウィティコジャパン社製の「 $\theta$ -Gun」、PRAXAIR/TAF A社製の「JP-5000」が挙げられる。

#### 【0025】

第2工程では、第1工程で基材の表面に形成された溶射皮膜に、セラミック化されたときにカルボシラン結合（ $-(Si-C)-$ ）及びシロキサン結合（ $-(Si-O)-$ ）が残存する有機ケイ素ポリマーと窒化ホウ素とを含む封孔処理剤が塗布される。前記封孔処理剤の具体例としては、オキツモ社製の「MR-100」が挙げられる。封孔処理剤の塗布は、例えば、ディッピング法、刷毛塗り法、スプレー法に従って行なわれる。

#### 【0026】

第1実施形態に係る溶射皮膜の形成方法に従って形成された溶射皮膜は、特に優れた耐熔融金属侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性を発揮する。

#### 【0027】

（第2実施形態）

以下、本発明の第2実施形態を説明する。

を含有している。

【0028】

第2実施形態に係る溶射用粉末中のモリブデンの含有量は、30重量%以上、好ましくは35重量%以上、より好ましくは40重量%以上である。モリブデンの含有量はまた、70重量%以下、好ましくは60重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。

【0029】

第2実施形態に係る溶射用粉末中のホウ素の含有量は、5重量%以上、好ましくは6重量%以上である。ホウ素の含有量はまた、12重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

【0030】

第2実施形態に係る溶射用粉末中のニッケルの含有量は、15重量%以上、好ましくは20重量%以上、より好ましくは25重量%以上である。ニッケルの含有量は、45重量%以下、好ましくは40重量%以下、より好ましくは35重量%以下である。ニッケルの含有量が少なすぎると、溶射皮膜の靱性及び密着性が大きく低下する。ニッケルの含有量が多すぎると、耐溶融金属侵蝕性、耐熱性、耐酸化性及び耐摩耗性が大きく低下する。

【0031】

第2実施形態に係る溶射用粉末中のクロムの含有量は、12重量%以上、好ましくは13重量%以上、より好ましくは14重量%以上である。クロムの含有量はまた、25重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは18重量%以下である。

【0032】

第2実施形態に係る溶射用粉末中のモリブデン、ホウ素、ニッケル及びクロムの含有量の総計は、95重量%以上である。つまり、第2実施形態に係る溶射用粉末がモリブデン、ホウ素、ニッケル及びクロム以外のその他の成分を含有する場合には、溶射用粉末中のその他の成分の含有量は5重量%未満である。第2実施形態に係る溶射用粉末がその他の成分としてタングステンを含有する場合には

態に係る溶射用粉末がその他の成分として炭素を含有する場合には、溶射用粉末中の炭素の含有量は1重量%以下が好ましい。

#### 【0033】

第2実施形態に係る溶射用粉末の主結晶相は、ニッケル及びクロムの少なくとも一方とモリブデンとホウ素とを含む多元系セラミックスである。これは、X線回折法に従って測定される第2実施形態に係る溶射用粉末のX線回折パターンにおける前記多元系セラミックスに由来する第一ピークが、それ以外のいずれの第一ピークに対しても2倍以上の強度を有していることを意味する。前記多元系セラミックスに由来する第一ピークは、それ以外のいずれの第一ピークに対しても3倍以上の強度を有することが好ましい。第2実施形態に係る溶射用粉末の主結晶相が前記多元系セラミックスでない場合には、溶射皮膜の耐熔融金属腐蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性が大きく低下する。

#### 【0034】

第2実施形態に係る溶射用粉末を構成する粒子は、好ましくは50MPa以上、より好ましくは100MPa以上、最も好ましくは150MPa以上の機械的強度を有する。その粒子はまた、好ましくは600MPa以下、より好ましくは500MPa以下、最も好ましくは400MPa以下の機械的強度を有する。

#### 【0035】

第2実施形態に係る溶射用粉末の粒度分布は、溶射時に使用される溶射機の種類や溶射条件に応じて適宜設定することが好ましい。

第2実施形態に係る溶射用粉末は、第1実施形態に係る溶射用粉末と同様、造粒焼結法に従って製造される。第2実施形態に係る溶射用粉末の製造時に使用される複数の原料粉末のうちのいずれかには、モリブデン、ホウ素、ニッケル及びクロムが含まれている。原料粉末の具体例としては、ホウ化一モリブデン粉末、ホウ化二モリブデン粉末、一ホウ化クロム粉末、二ホウ化クロム粉末、炭化タングステン粉末、炭化クロム粉末、炭化一モリブデン粉末、炭化二モリブデン粉末、ニッケル粉末、ニッケル合金粉末、クロム粉末、クロム合金粉末、モリブデン粉末、モリブデン合金粉末、タングステン粉末、タングステン合金粉末、及び炭

の製造の過程で生成することができるので、前記多元系セラミックスを原料粉末とする必要はない。

#### 【0036】

各原料粉末の平均粒子径は、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。各原料粉末の平均粒子径はまた、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0037】

第2実施形態に係る溶射皮膜の形成方法は、第1実施形態に係る溶射用粉末に代わって第2実施形態に係る溶射用粉末が使用されることを除いて、第1実施形態に係る溶射皮膜の形成方法と同様である。第2実施形態に係る溶射皮膜の形成方法に従って形成された溶射皮膜もまた、特に優れた耐熔融金属侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性を発揮する。

#### 【0038】

前記実施形態は、次のように変更されてもよい。

・ 第1及び第2実施形態に係る溶射用粉末は、造粒焼結法でなく焼結粉碎法に従って製造されてもよい。焼結粉碎法では、まず、複数の原料粉末を混合して圧縮成形することにより成形体が形成される。次に、その成形体が焼結されて焼結体が形成される。続いて、その焼結体が粉碎されて分級されることによって、目的の溶射用粉末が得られる。

#### 【0039】

・ 第1及び第2実施形態に係る溶射用粉末は、造粒焼結法でなく熔融粉碎法に従って製造されてもよい。熔融粉碎法では、まず、複数の原料粉末を混合して加熱熔融した後に冷却することにより固化物（インゴット）が形成される。次に、その固化物が粉碎されて分級されることによって、目的の溶射用粉末が得られる。

#### 【0040】

##### 【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1 ～ 11 及び比較例 1, 2 では、4.5  $\mu$ m の平均粒子径を有するホウ化モリブデン粉末、7  $\mu$ m の平均粒子径を有するコバルト基合金（ステライト #6）粉末、及び 4.5  $\mu$ m の平均粒子径を有する二ホウ化クロム粉末を原料粉末として用意し、造粒焼結法に従って溶射用粉末を製造した。実施例 12 では、4.5  $\mu$ m の平均粒子径を有するホウ化モリブデン粉末、7  $\mu$ m の平均粒子径を有するコバルト基合金（ステライト #6）粉末、及び 4.7  $\mu$ m の平均粒子径を有する一ホウ化クロム粉末を原料粉末として用意し、造粒焼結法に従って溶射用粉末を製造した。

#### 【0041】

実施例 21 ～ 31 及び比較例 3, 4 では、4.5  $\mu$ m の平均粒子径を有するホウ化モリブデン粉末、7  $\mu$ m の平均粒子径を有するニッケルクロム合金粉末、及び 4.5  $\mu$ m の平均粒子径を有する二ホウ化クロム粉末を原料粉末として用意し、造粒焼結法に従って溶射用粉末を製造した。実施例 32 では、4.5  $\mu$ m の平均粒子径を有するホウ化モリブデン粉末、7  $\mu$ m の平均粒子径を有するニッケルクロム合金粉末、及び 4.7  $\mu$ m の平均粒子径を有する一ホウ化クロム粉末を原料粉末として用意し、造粒焼結法に従って溶射用粉末を製造した。

#### 【0042】

比較例 5 では、4.5  $\mu$ m の平均粒子径を有するホウ化モリブデン粉末、1.2  $\mu$ m の平均粒子径を有するコバルト粉末、3.0  $\mu$ m の平均粒子径を有するクロム粉末、及び 1.5  $\mu$ m の平均粒子径を有するタングステン粉末を原料粉末として用意し、造粒焼結法に従って溶射用粉末を製造した。

#### 【0043】

比較例 6 では、4.5  $\mu$ m の平均粒子径を有するホウ化モリブデン粉末、1.2  $\mu$ m の平均粒子径を有するコバルト粉末、及び 1.5  $\mu$ m の平均粒子径を有するモリブデン粉末を原料粉末として用意し、造粒焼結法に従って溶射用粉末を製造した。

#### 【0044】

比較例 7 では、4.5  $\mu$ m の平均粒子径を有するホウ化モリブデン粉末、2.

を有するモリブデン粉末、及び $3.0\mu\text{m}$ の平均粒子径を有するニッケル粉末を原料粉末として用意し、造粒焼結法に従って溶射用粉末を製造した。

#### 【0045】

比較例8では、 $4.5\mu\text{m}$ の平均粒子径を有するホウ化モリブデン粉末、 $4.5\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する二ホウ化クロム粉末、 $3.0\mu\text{m}$ の平均粒子径を有するニッケル粉末、及び $3.0\mu\text{m}$ の平均粒子径を有するクロム粉末を原料粉末として用意し、造粒焼結法に従って溶射用粉末を製造した。

#### 【0046】

以上の実施例1～12、21～32及び比較例1～8の溶射用粉末を用いて、合金工具鋼（SKD-61）で形成された棒材の先端から100mmまでの部分に厚さ $200\mu\text{m}$ の溶射皮膜を形成した。棒材は直径19mm、長さ200mmであり、棒材の先端は10mmの曲率半径を有している。溶射皮膜の形成時、溶射機にはPRAXAIR/TAFA社製の「JP-5000」を使用し、酸素流量は $89.3\text{L}/\text{min}$ 、灯油流量は $0.32\text{L}/\text{min}$ 、溶射距離は380mm、溶射材の供給速度は $50\text{g}/\text{min}$ とした。

#### 【0047】

次に、溶射皮膜が形成された棒材をオキツモ社製の「MR-100」の10重量%溶液に30秒間ディッピングし、さらに刷毛を使って「MR-100」の10重量%溶液を棒材の表面の溶射皮膜に塗布した。ディッピングと刷毛塗りは交互に三回ずつ繰り返した。「MR-100」が塗布された棒材を12時間陰干した後、 $180^\circ\text{C}$ で3時間、さらに $300^\circ\text{C}$ で3時間加熱した。

#### 【0048】

その後、棒材を金属溶湯試験に供した。金属溶湯試験では、棒材を $750^\circ\text{C}$ のアルミニウム溶湯中に7.5分間浸漬させた後に溶湯から引き上げて1分間空冷する操作を、棒材表面の溶射皮膜に溶損が生じるまで繰り返し行った。溶湯中では棒材を120rpmで自転させるとともに30rpmで公転させた。溶損が生じるまでに要した時間が25時間未満の場合には×、25時間以上50時間未満の場合には▲、50時間以上100時間未満の場合には△、100時間以上200時間未満の場合には●とした。



表 1 ～ 3 の「耐久性」の欄に示す。耐久性に優れることは、750℃における耐アルミニウム溶湯侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性のいずれもが優れることを意味する。耐久性に劣ることは、耐アルミニウム溶湯侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性のいずれかが劣ることを意味する。

【0049】

【表 1】

	溶射用粉末の化学成分(重量%)						機械的 強度 (MPa)	ピーク 比	スピ ッ テ ィ ン グ	付 着 効 率	耐 久 性
	Mo	Co	B	Cr	W	C					
実施例1	残部	26.0	8.5	18.2	2.0	0.4	250	5.2	◎	◎	◎
実施例2	残部	26.0	8.5	18.2	2.0	0.4	120	5.0	◎	○	◎
実施例3	残部	26.0	8.5	18.2	2.0	0.4	70	4.8	○	○	◎
実施例4	残部	26.0	8.5	18.2	2.0	0.4	40	4.2	△	△	◎
実施例5	残部	26.0	8.5	18.2	2.0	0.4	450	5.2	◎	○	◎
実施例6	残部	26.0	8.5	18.2	2.0	0.4	560	5.4	◎	△	◎
実施例7	残部	26.0	8.5	18.2	2.0	0.4	680	5.6	◎	△	◎
実施例8	残部	26.0	8.0	16.8	2.0	0.4	260	5.2	◎	◎	○
実施例9	残部	26.0	7.5	15.5	2.0	0.4	240	5.3	◎	◎	△
実施例10	残部	26.0	9.5	20.8	2.0	0.4	260	5.2	◎	◎	○
実施例11	残部	26.0	10.5	23.4	2.0	0.4	250	5.1	◎	◎	△
実施例12	残部	26.0	6.8	19.9	2.0	0.4	250	5.3	◎	◎	◎
比較例1	残部	26.0	6.6	14.2	2.0	0.4	240	5.3	◎	◎	×
比較例2	残部	26.0	11.4	26.0	2.0	0.4	250	5.4	◎	◎	×

【0050】

	溶射用粉末の化学成分(重量%)				機械的強度 (MPa)	ピーク比	スピットティング	付着効率	耐久性
	Mo	Ni	B	Cr					
実施例21	残部	32.0	8.5	14.6	250	5.5	◎	◎	○
実施例22	残部	32.0	8.5	14.6	120	5.3	◎	○	○
実施例23	残部	32.0	8.5	14.6	70	5.2	○	○	○
実施例24	残部	32.0	8.5	14.6	40	4.3	△	△	○
実施例25	残部	32.0	8.5	14.6	450	5.6	◎	○	○
実施例26	残部	32.0	8.5	14.6	560	5.4	◎	△	○
実施例27	残部	32.0	8.5	14.6	680	5.7	◎	△	○
実施例28	残部	32.0	8.0	13.2	260	5.5	◎	◎	△
実施例29	残部	32.0	7.8	12.6	240	5.6	◎	◎	▲
実施例30	残部	32.0	10.0	18.5	260	5.5	◎	◎	△
実施例31	残部	32.0	10.9	21.1	250	5.4	◎	◎	▲
実施例32	残部	32.0	6.8	16.3	250	5.6	◎	◎	○
比較例3	残部	32.0	7.3	11.3	240	5.4	◎	◎	×
比較例4	残部	32.0	12.4	25.1	250	5.6	◎	◎	×

【0051】

【表3】

	溶射用粉末の化学成分(重量%)						機械的強度 (MPa)	ピーク比	スピットティング	付着効率	耐久性
	Mo	Co	Ni	B	Cr	W					
比較例5	残部	18.0	—	7.1	8.0	4.0	240	4.8	◎	△	×
比較例6	残部	45.0	—	5.5	—	—	260	5.3	◎	△	×
比較例7	残部	—	35.0	5.4	—	8.5	270	5.2	◎	△	×
比較例8	残部	—	30.0	7.4	14.6	—	40	0	×	△	×

表1～3中の“機械的強度”は、溶射用粉末を構成する粒子の機械的強度を示す。“ピーク比”は、溶射用粉末のX線回折パターンにおけるホウ素とモリブデンとモリブデン以外の金属とからなる多元系セラミックスに由来する第一ピークの強度P1と、それ以外の第一ピークのうちで最大のピークの強度P2との比P

0」を使用し、CuK $\alpha$ 線をX線源として、2 $\theta$ が10～70度の範囲を測定した。

#### 【0052】

“付着効率”は、溶射用粉末の付着効率を示す。下記の式(2)に従って算出される付着効率が45%以上のものを◎、35%以上45%未満のものを○、35%未満のものを△と評価した。

#### 【0053】

付着効率 [%] = { (溶射後の基材の重量 - 溶射前の基材の重量) / 溶射に使用した溶射用粉末の重量 }  $\times 100$  … (2)

“スピットティング”は、PRAXAIR/TAF A社製の「JP-5000」を溶射機として用いて、10分間及び30分間連続して溶射を行ったときの溶射機の射出ノズル内壁に対する溶射用粉末の付着の程度を表わす。30分間連続溶射した後であっても溶射用粉末の付着が認められなかったものを◎、10分間連続溶射した後では付着が認められなかったが30分間連続溶射した後には付着が認められたものを○、10分間連続溶射した後に付着が認められたものを△と評価した。

#### 【0054】

##### (比較例9)

比較例9では、まず、前記棒材にコバルト合金をプラズマ溶射して棒材の表面にアンダーコート層を形成した。次に、形成されたアンダーコート層の上に比較例8の溶射用粉末をプラズマ溶射して溶射皮膜を形成した。最後に、形成された溶射皮膜の上にアルミナ-ジルコニアをプラズマ溶射してトップコート層を形成した。その後、棒材を前記金属溶湯試験に供したところ、試験開始から25時間未満で溶損が生じた。

#### 【0055】

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

・ 30～70重量%のモリブデン、5～12重量%のホウ素、10～40重量%のコバルト及び15～25重量%のクロムを含有し、溶射用粉末中のモリブ

線回折法に従って測定される溶射用粉末のX線回折パターンにおいて、コバルト及びクロムの少なくとも一方とモリブデンとホウ素とを含む多元系セラミックスに由来する第一ピークが、それ以外のいずれの第一ピークに対しても2倍以上の強度を有する溶射用粉末。

【0056】

30～70重量%のモリブデン、5～12重量%のホウ素、15～45重量%のニッケル及び12～25重量%のクロムを含有し、溶射用粉末中のモリブデン、ホウ素、ニッケル及びクロムの含有量の総計は95重量%以上であり、X線回折法に従って測定される溶射用粉末のX線回折パターンにおいて、ニッケル及びクロムの少なくとも一方とモリブデンとホウ素とを含む多元系セラミックスに由来する第一ピークが、それ以外のいずれの第一ピークに対しても2倍以上の強度を有する溶射用粉末。

【0057】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、耐熔融金属侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性に優れた溶射皮膜をより確実に形成することができる。

【要約】

【課題】 耐熔融金属侵蝕性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐摩耗性に優れた溶射皮膜をより確実に形成可能な溶射用粉末及びそれを用いた溶射皮膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 本発明の溶射用粉末は、30～70重量%のモリブデン、5～12重量%のホウ素、10～40重量%のコバルト及び15～25重量%のクロムを含有している。溶射用粉末中のモリブデン、ホウ素、コバルト及びクロムの含有量の総計は95重量%以上である。溶射用粉末の主結晶相は、コバルト及びクロムの少なくとも一方とモリブデンとホウ素とを含む多元系セラミックスである。

【選択図】 なし

品 類 、 種 別 等

識別番号

[000236702]

1. 変更年月日

1991年10月30日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1

氏 名

株式会社フジミインコーポレーテッド